Über ein

Chlorphosphin des o-Chlortoluol

und

über die Nitro-p-tolylphosphinsäuren.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzogl. Landesuniversität Rostock

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Paul Melchiker.

Dom. Berlin.

ACAD. LUND. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1898.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Seiner hochverehrten Gönnerin

Frau Nanny Boehm

als Zeichen herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0171

Einleitung.

Organische Phosphorverbindungen der aromatischen Reihe erhielt zuerst A. Michaelis im Jahre 1873 durch Darstellung des Phosphenylchlorids[1] $C_6H_5PCl_2$; später wurden dann von Michaelis und dessen Schülern nacheinander das o., m., p., Tolylchlorphosphin[2], verschiedene Xylylchlorphosphine[3] und weitere Homologe erhalten.

Zur Darstellung dieser aromatischen Chlorphosphine dienen folgende drei Methoden:

Die erstere besteht im Durchleiten eines dampfförmigen Gemisches von Benzol und Phosphortrichlorid durch ein heisses mit Bimmsteinstücken angefülltes Porzellanrohr unter Anwendung eines von A. Michaelis angegebenen Apparates. Es lässt sich jedoch so nur das Phosphenylchlorid rein erhalten.

Zur Darstellung der Homologen des Phosphenylchlorids war diese Methode nach den Untersuchungen von Michaelis und Lange[4] nicht geeignet, denn beim Durchleiten von dampfförmigem Toluol und Phosphortrichlorid durch ein glühendes Rohr bildet sich im wesentlichen Stilben- und Dibenzyl, während das Chlorphosphin nur in sehr geringer Menge entsteht und nicht von den gebildeten Kohlenwasserstoffen zu trennen ist.

[1]) Ann. 181, 280.
[2]) Ann. 212, 203.
[3]) Ann. 293, 313
[4]) Ber. 8, 1316.

Die zweite Darstellungsweise beruht auf der Einwirkung von aromatischen Quecksilberverbindungen auf Phosphortrichlorid. Die Quecksilberverbindung wird mit einem Überschuss von Phosphortrichlorid im geschlossenen Rohr ca. 24 Stunden auf 200—250° erhitzt und dann das überschüssige Phosphortrichlorid abdestilliert. Auf diese Weise wurden von Michaelis und seinen Schülern z. B. aus Quecksilberdiphenyl und Phosphortrichlorid das Phosphenylchlorid[1] aus o- und p-Quecksilberditolyl und Phosphortrichlorid die entsprechenden isomeren Tolylchlorphosphine[2] dargestellt, daneben bildet sich gewöhnlich ein substituiertes Quecksilberchlorid.

Die dritte allgemeinere Darstellungsweise, von Michaelis und Paneck ermittelt, beruht auf der von Friedel-Crafts entdeckten Reaktion: 20—30stündiges Erhitzen von Kohlenwasserstoff in einem Kolben am Rückflusskühler, mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. — Es entsteht hier meist eine braun gefärbte Flüssigkeit, die sich leicht von der dickflüssigen Aluminiumverbindung durch Schütteln mit Petroläther trennen lässt. Aus der petrolätherischen Lösung lässt sich dann leicht das Chlorphosphin isolieren.

Es entstehen bei den Homologen des Benzols meist die Paraverbindungen.

Nach der letzten Methode sind nun auch halogensubstituierte Chlorphosphine erhalten worden. Es wurden bisher dargestellt von W. Maecker[3] das p-Chlorphosphenylchlorid, Siedep. 253—255°, und von E. Gundermann[4] das p-Bromphosphenylchlorid, Siedep. 271/272° mittelst Chlor- resp. Brombenzol.

---

[1]) Ann. 181, 288.
[2]) Ann. 212, 209.
[3]) Inaug.-Dissert. Rostock 1893.
[4]) Inaug.-Dissert. Rostock 1894.

Ein Versuch[1] aus den Halogentoluolen Halogentolylchlorphosphine darzustellen, lieferte zwar die gewünschten Phosphine, aber mit sehr geringer Ausbeute, so dass eine genaue Untersuchung nicht möglich war.

Die halogensubstituierten Chlorphosphine sind ebenfalls farblose, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeiten, die sich analog den gewöhnlichen Chlorphosphinen verhalten und 2 Atome Chlor, resp. Brom addieren.

Mit Wasser zersetzen sie sich unter Bildung der phosphinigen Säuren, die sofort sehr gut krystallisieren; so wurden erhalten eine chlorphenylphosphinige Säure[2], Schmelzpunkt 130/131°, und eine bromphenylphosphinige Säure[3], Schmelzpunkt 143°.

Die phosphinigen Säuren sind sämtlich einbasisch.

$$R.PO<^{OH}_{H}$$

Die Phenylhydrazinsalze sind in kaltem Wasser schwer löslich, Silberlösung wird reduziert. Bei der Addition von 2 Atomen Chlor entstehen aus den Chlorphosphinen die entspr. Tetrachloride = $R.PCl_4$, schwach gelbe krystallinische Massen, die begierig Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und zerfliessen, indem sich erst Oxychlorphosphine und dann die entspr. Phosphinsäuren bilden.

Die Oxychlorphosphine $R.POCl_2$ werden am besten durch Einleiten von schwefliger Säure in das Tetrachlorid erhalten. Es sind schwach rauchende Flüssigkeiten, die mit Wasser die Phosphinsäuren geben.

Die halogensubstituierten Phosphinsäuren

$$R.PO<^{OH}_{OH}$$

sind sehr schön krystallisierende Verbindungen, die in heissem Wasser leicht löslich sind. Sie sind zweibasisch.

---

[1]) Ann. 293, 198.
[2]) Ann. 293, 226.
[3]) Ann. 293, 239.

Von substituierten Phosphinsäuren sind einige bekannt, die direkt durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf die gewöhnlichen Säuren erhalten wurden.

Während die Phosphenylsäure und die p-Tolylphosphinsäure durch Halogen gespalten wurden, gelang es Michaelis und Berghegger[1] und später Luis da Rocha[2], sowohl die m- als auch die o-Tolylphosphinsäure direkt zu chlorieren und zu bromieren. Am leichtesten haben sich so die Trichlor-m-tolylphosphinsäure[3] und die Dichlor-o-tolylphosphinsäure[4] darstellen lassen.

Es sind nun folgende substituierte Phosphinsäuren bekannt:

1). Monochlorphenylphosphinsäure[5]
Schmelzpunkt 184/185°.

2) Monobromphenylphosphinsäure[6]
Schmelzpunkt 202°.

3) Isomere Monobromphenylphosphinsäure[7]
Schmelzpunkt 265°, in Äther unlöslich.

4) Monochlor-o-tolylphosphinsäure[8]
$[\overset{1.}{C}H_3 : PO(OH)_2 : \overset{2.}{\overset{4.}{C}}l]$ Schmelzpunkt 205°.

5) Dichlor-o-tolylphosphinsäure[4]
Schmelzpunkt 240°.

6) Monochlor-m-tolylphosphinsäure[9]
$\overset{1.}{C}H_3 : PO(OH)_2 : \overset{3.}{\overset{4.}{C}}l]$. Schmelzp. 176°. In kalt. H_2O löslich.

7) Trichlor-m-tolylphosphinsäure[3]
$[\overset{1.}{C}H_3 : \overset{2.}{C}l : PO(OH)_2 : \overset{4.}{C}l : \overset{5.}{C}l]$ Schmelzpunkt 220°.

---

[1]) Ann, 293, 307–310.
[2]) Ann. 293, 295—297.
[3]) Ann. 293, 308.
[4]) Ann. 293, 296.
[5]) Ann. 293, 228.
[6]) Ann. 293, 241.
[7]) Ann. 293, 244.
[8]) Ann. 293, 295.
[9]) Ann. 293, 307.

8) Monobrom-m-tolylphosphinsäure[1]
Schmelzpunkt 198°.

9) Monobrom-o-tolylphosphinsäure[2]
nicht rein erhalten.

10) Monochlorpseudocumylphosphinsäure[3]
$[(\overset{1.2.4.}{CH_3})]_3 : PO(\overset{3.}{OH})_2 : \overset{5.}{Cl}]$. Schmelzpunkt 235°.

Von diesen Säuren sind die drei ersten aus den entsprechenden Chlorphosphinen dargestellt, während die übrigen, wie bereits erwähnt, direkt erhalten wurden.

Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure lassen sich die halogensubstituierten Phosphinsäuren sehr leicht nitrieren; so existieren bisher die
Nitrochlorphenylphosphinsäure[4],
Schmelzpunkt 166—168°;
die Nitrobromphenylphosphinsäure[5],
Schmelzpunkt 185°
und die Nitrochlorpseudocumylphosphinsäure[6]
Schmelzpunkt 227—228°.

Es sind schwachgelbe gut krystallisierende Verbindungen, die in Wasser leicht löslich sind.

Die Stellung der Nitrogruppe ist bis jetzt nur bei der Nitrophenylphosphinsäure und der Nitrochlorpseudocumylphosphinsäure ermittelt worden; sonst ist es bei sämtlichen Homologen der Nitrophenylphosphinsäure noch nicht gelungen, die Stellung der Nitrogruppe mit Sicherheit festzustellen.

Die Nitrochlorphenylphosphinsäure lieferte mit Zinn und Salzsäure behandelt eine sehr gut krystallisierende

---

[1]) Ann. 293, 310.
[2]) Ann. 293, 297.
[3]) Ann. 294, 15.
[4]) Ann. 293, 231.
[5]) Ann. 293, 243.
[6]) Ann. 294, 18.

Amidochlorphenylphosphinsäure[1], die in viel heissem Wasser schwer löslich ist, Schm. 270°.

Die vorliegende Arbeit, welche auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt wurde, beschäftigt sich nun zunächst mit der Untersuchung eines Chlorphosphins des o-Chlortoluol, da, wie bereits schon mitgeteilt, noch kein Chlorphosphin der Halogentoluole näher bekannt war; alsdann wurden mit dem einfachsten Vertreter der Homologen der Nitrophenylphosphinsäure, mit der Nitro-p-tolylphosphinsäure Versuche zur Bestimmung der Stellung der Nitrogruppe angestellt.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind in der nachfolgenden Abhandlung mitgeteilt.

---

[1]) Ann. 293, 233.

Experimenteller Teil.

o-Chlor-p-tolylchlorphosphin.

$$C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\ (1.)\\ PCl_2\ (4.)\end{cases}$$

Die Darstellung des o-Chlor-p-tolylchlorphosphins fand nach der von Michaelis[1] angegebenen dritten allgemeinen Darstellungsmethode statt. Es wurden 150 gr aus o-Toluidin nach der Sandmeyerschen Reaktion gewonnenes o-Chlortoluol, (je 250 gr o-Toluidin ergaben eine Ausbeute von ca. 150—160 gr reinem o-Chlortoluol), 200 gr Phosphortrichlorid und 30 gr frisches Aluminiumchlorid ca. 30 Stunden am Rückflusskühler erhitzt; hierbei wurde viel Salzsäure entwickelt. Eine Schichtenbildung zeigte sich nicht, wohl aber nach Zusatz von Petroläther. Der Kolbeninhalt wurde dann mit 40—50° siedendem wasserfreiem Petroläther wiederholt ausgeschüttelt, bis der Rückstand eine ziemlich dickflüssige Masse geworden war. Die petrolätherische Lösung musste zur Entfernung des mitgelösten Chloraluminium im Scheidetrichter stehen gelassen werden, bis die Flüssigkeit klar geworden; alsdann wurde der Petroläther und das überschüssige Phosphortrichlorid aus dem Wasserbade abdestilliert und sogleich mit

[1]) Ann. 293, 197.

direkter Flamme bis auf 170° weiter erhitzt. Es ging noch viel (40—50 % der angewandten Menge) unverändertes o-Chlortoluol über (Siedepunkt 150—160°). Jetzt wurde die rückständige dicke Flüssigkeit noch einmal mit Petroläther ausgeschüttelt und ebenso behandelt wie das erste Mal. Es zeigte sich, dass noch immer etwas Chloraluminium in der Flüssigkeit enthalten war. Die Destillation der über 170° siedenden Antheile wurde im Kohlensäurestrom vorgenommen; das Thermometer stieg rasch bis auf 250°, von da an ging das Chlorphosphin über, das sich schon durch seinen intensiven Geruch bemerkbar machte, und bis zu einer Temperatur von 272° aufgefangen wurde. Bei nochmaliger Fraktion ging dann das meiste reine Phosphin bei 265-270° über. Die Ausbeute an reinem Phosphin ist sehr gering, sie beträgt etwa 10 bis 15% des angewandten o-Chlortoluols. Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf o-Chlortoluol fand nach folgender Gleichung statt:

$$C_6H_4Cl \cdot CH_3 + PCl_3 = C_6H_3Cl\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown PCl_2\end{matrix} + HCl.$$

Das o-Chlor-p-tolylchlorphosphin ist eine schwere, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedep. 265/266°. Sie hat das spec. Gewicht 1,373 gr bei 22° C. und kann selbst bei sehr starkem Abkühlen nicht zum Erstarren gebracht werden. Sie besitzt alle Eigenschaften eines Chlorphosphins.

Mit Wasser oder Alkohol zersetzt sie sich und bildet die phosphinige Säure unter Entwicklung von Salzsäure, resp. Äthylchlorid; Chlor und Brom addiert sie leicht in der Kälte.

Dass der Phosphinrest thatsächlich in Para-Stellung zur CH_3-Gruppe getreten ist, wird noch später ausführlich bewiesen werden.

Eine Chlorbestimmung der beiden Chloratome des Restes PCl_2 ergab:

0,2434 gr Subst. gaben 0,3040 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl. 31,21 %	30,89 %.

Diese Analyse wurde folgendermassen ausgeführt: Die abgewogene Substanz wurde in eine mit Ammoniak gefüllte Stöpselflasche gebracht und solange geschüttelt bis die Substanz gelöst war. Nach vorsichtigem Ansäuern mit Salpetersäure wurde dann das Chlor mit Silbernitrat gefällt und wie gewöhnlich weiter behandelt.

Um auch das Chloratom am Benzolkern und somit den Gesammt-Chlorgehalt bestimmen zu können, musste die Substanz mit Kalk geglüht werden.

0,2016 gr Subst. gaben 0,3839 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl. 46,81 %.	47,11 %.

Eine vollständige Analyse wurde mit der phosphinigen Säure ausgeführt.

o-Chlor-p-tolyltetrachlorphosphin.

$$C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\ (1.)\\ PCl_4\ (4.)\end{cases}$$

Diese Verbindung wurde sehr leicht erhalten, indem man trocknes Chlorgas in das gut gekühlte Chlorphosphin leitete. Die Flüssigkeit erstarrte dann zu einer krystallinischen Masse, die öfter mit einem Glasstabe durchgestossen wurde, um noch unverändertes durch Tetrachlorphosphin eingeschlossenes Chlorphosphin chlorieren zu können. An der Wand des Gefässes hatten sich lange, feine Nadeln abgesetzt.

Das o-Chlor-p-tolylphosphintetrachlorid ist eine schwach gelblich gefärbte Krystallmasse. Aus wasserfreiem Benzol krystallisiert es beim Abdunsten im Exsikkator in kleinen weissgelben Nädelchen. In Benzol ist es sehr leicht löslich. Wegen seiner leichten Zerfliesslichkeit an der Luft konnte der Schmelzpunkt

nicht genau bestimmt werden. Mit Wasser oder auch schon an der Luft zersetzt sich das Tetrachlorid zur Phosphinsäure, wobei aber erst als Zwischenprodukt das Oxychlorphosphin entsteht. Durch Einleiten von schwefliger Säure erhält man aus dem Tetrachlorid das Oxychlorphosphin.

Eine Analyse war wegen der leichten Anziehung von Feuchtigkeit nicht möglich. Obige Reaktionen aber beweisen seine Existenz. Die Addition von Chlor fand nach folgender Formel statt:

$$C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\PCl_2\end{cases} + 2\,Cl = C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\PCl_4\end{cases}$$

o-Chlor-p-tolyloxychlorphosphin.

$$C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3 & (1.)\\POCl_2 & (4.)\end{cases}$$

Das Oxychlorid wurde dargestellt durch Einleiten von schwefliger Säure in das Tetrachlorid. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\PCl_4\end{cases} + SO_2 = C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\POCl_2\end{cases} + SOCl_2.$$

Die feste krystallinische Masse des Tetrachlorid wurde bald unter schwachem Erwärmen zu einer gelben Flüssigkeit. Diese wurde erst von dem sich als Nebenprodukt bildenden Thionylchlorid durch fraktionierte Destillation getrennt. Das Thionylchlorid ging bei 78—150° über, das Thermometer stieg nun sehr rasch in die Höhe, bei 200° begann sich der Kolbeninhalt zu schwärzen und bei 270—293° ging das Oxychlorid über.

Bei wiederholter Fraktion erhielt man die grösste Menge des Oxychlorid bei 282—292°.

Das ganz reine Oxychlorphosphin ist eine schwach hellgelbe Flüssigkeit, die bei 290/291° siedet und bei starkem Abkühlen zu einer Krystallmasse erstarrt, die

erst wieder bei 36° schmilzt. Durch Wasser wird sie langsam in die Phosphinsäure und Salzsäure zersetzt.

Die Chlorbestimmung der beiden Chloratome des Restes $POCl_2$ wurde, wie beim Chlorphosphin angegeben, ausgeführt.

0,1369 gr Substanz gaben 0,1587 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl. 29,15 %	28,68 %.

Chlorbestimmung des Gesamt-Chlors durch Glühen mit Kalk: 0,1637 gr Substanz gaben 0,2878 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl. 43,74 %	43,48 %.

o-Chlor-p-tolylphosphinige Säure.

$$C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3 & (1.)\\ PO_2H_2 & (4.)\end{cases}$$

Die Darstellung dieser Säure geschah durch allmähliches Eintragen des Chlorphosphins in Wasser. Unter Entwicklung von Salzsäure schied sich die phosphinige Säure schon in der Kälte als Öl ab. Das Chlorphosphin zersetzt sich mit Wasser nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\ PCl_2\end{cases} + 2H_2O = C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\ PO_2H_2\end{cases} + 2HCl.$$

Nach mehrmaligem Eindampfen auf dem Wasserbade zur Entfernung der Salzsäure hinterbleibt die phosphinige Säure immer noch als ölige Masse, die erst nach einigem Stehen im Vakuum-Exsikkator und beim Reiben mit dem Glasstabe erstarrt. Alsdann wurde die Säure in wasserfreiem Benzol gelöst, aus welchem sie beim Verdunsten im Exsikkator in kleinen farblosen Nädelchen krystallisierte.

Die phosphinige Säure schmilzt bei 70° und krystallisiert aus Benzol in kleinen farblosen, verfilzten

Nadeln. In kaltem Wasser wird sie wieder ölig, (wahrscheinlich unter Bildung eines Hydrates) und ist darin sehr wenig löslich; in heissem Wasser ist sie schwer löslich, dagegen leicht löslich in wasserfreiem Benzol und Alkohol, unlöslich in Äther. Sie entspricht in ihrer Konstitution der phosphorigen Säure und ist eine einbasische Säure. Mit Eisenchlorid giebt sie den charakteristischen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen mit konzentr. Salzsäure wieder auflöst. Die Analyse ergab:

0,1377 gr Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0,2223 gr CO_2 und 0,0589 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C. 44,09 %	44,03 %.
H. 4,20 „	4,76 „

0,1539 gr Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk = 0,0878 gr $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
P. 16,27 %	15,92 %.

Dieselbe phosphinige Säure wurde auch aus dem harzigen Rückstand, der bei der Darstellung des Chlorphosphins nach dem Ausschütteln mit Petroläther zurückbleibt, nach den Angaben von Michaelis und Paneck[1] erhalten. Der Rückstand, der wahrscheinlich Aluminiumchlorid und Chlorphosphin als Doppelverbindung enthält, wurde mit Wasser versetzt; hierbei blähte sich erst die harzige Masse unter Erwärmen und starker, heftiger Gasentwicklung auf und zerfiel dann in eine feste schmutzig-weisse Masse. Diese wurde mit Ammoniak ausgekocht. Nach dem Abfiltrieren von der ungelösten Thonerde, wurde das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wobei wieder eine gelbliche, schmierige Masse ausfiel. Nach dem Auswaschen mit viel Wasser, wurde die Masse abermals mit Ammoniak gekocht und

[1]) Ann. 212, 208.

von den letzten mineralischen Verunreinigungen abfiltriert. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der eingedampfte gelbe Rückstand in Alkohol gelöst; beim Zusatz der 50fachen Menge Äther fiel ein weisses krystallinisches Pulver aus, das in Wasser sehr leicht löslich, in Äther unlöslich war, und sich als das Ammoniumsalz der phosphinigen Säure erwies. Mit Salzsäure und durch Weiter-Behandeln, wie oben angegeben, wurde aus dem Ammoniumsalz die freie phosphinige Säure, vom Schmelzpunkt 70°, erhalten.

o-Chlor-p-tolylphosphinigsaures Ammonium.

$$C_6H_3Cl\begin{matrix}\diagup CH_3\\ .\,PO_2HNH_4\end{matrix}$$

Dieses Salz wurde dargestellt, indem man die phosphinige Säure in Ammoniak löste und die Lösung dann im Exsikkator verdunstete. Das Salz krystallisiert in kleinen Blättchen. In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich, in Äther unlöslich.

Stickstoffbestimmung:

0,2421 gr Substanz gaben, bei einer Temperatur von 23° und einem Barometerstande von 755 mm 15 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,01679 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
N. 6,75 %	6,94 %.

o-Chlor-p-tolylphosphinigsaures Baryum.

$$\left(C_6H_3Cl\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown PO_2H\end{matrix}\right)_2Ba$$

Dieses Salz wurde erhalten durch Versetzen einer wässrigen Lösung der phosphinigen Säure mit Ätzbaryt und Fällen des Überschusses von Ätzbaryt durch Einleiten von Kohlensäure in der Siedehitze. Beim Ein-

dampfen des Filtrates schied sich das Baryumsalz in feinen, verfilzten Nädelchen aus. Es ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol und Äther unlöslich, und enthält kein Krystallwasser.

0,1189 gr Substanz gaben 0,0531 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Ba. 26,55 %	26,24 %

o-Chlor-p-tolylphosphinigsaures Phenylhydrazin.

$$C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\PO_2H.C_6H_5.NH\text{-}NH_3.\end{cases}$$

Diese Verbindung fiel sofort in glänzenden, hellgelben Blättchen aus, wenn man einer wässrigen Lösung der phosphinigen Säure Phenylhydrazin zusetzte. Aus Wasser umkrystallisiert, schmolz sie bei 156,5°. In heissem Wasser und heissem Alkohol war sie löslich, in Äther unlöslich.

Stickstoffbestimmung:

0,1085 gr Substanz gaben bei einer Temperatur von 21° C. und einem Barometerstande von 755 mm 9,2 ccm feuchten Stickstoff, entspr. 0,01040 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
N. 9,38 %	9,59 %

o-Chlor-p-tolylphosphinsäure.

$$C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3 & (1.)\\PO(OH)_2 & (4.)\end{cases}$$

Die Phosphinsäure wurde dargestellt durch Zersetzung des Oxychlorphosphins mit Wasser, entsprechend folgender Gleichung

$$C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\POCl_2\end{cases} + 2H_2O = C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\PO(OH)_2\end{cases} + 2HCl.$$

Nach mehrstündigem Kochen des Oxychlorids mit Wasser und mehrmaligem Eindampfen auf dem Wasserbade zur Entfernung der Salzsäure wurde der Rückstand in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten schieden sich jedoch keine Krystalle, sondern es schied sich eine weisse, schmierige Masse aus, wahrscheinlich wegen der noch immer anhaftenden und schwer zu vertreibenden Salzsäure. Es wurde deshalb die ganze Masse in Ammoniak gelöst und dann Salzsäure bis zur Sättigung hinzugefügt: jetzt fiel die Säure in perlmutterglänzenden Blättchen aus, die aus heissem Wasser umkrystallisiert wurden. Dieselbe Säure erhält man auch entsprechend aus dem Tetrachlorid, indem sich erst das Oxychlorid bildet. Die o-Chlor-p-tolylphosphinsäure schmilzt bei 190° und krystallisiert, wie bereits angegeben, in perlmutterglänzenden Blättchen. Sie ist in heissem Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht löslich, unlöslich in Äther und Benzol. Als zweibasische Säure bildet sie neutrale und saure Salze.

Brom wirkt, im Gegensatz zu der p-Tolylphosphinsäure[1], in der Kälte nicht ein, leicht aber im zugeschmolzenen Rohr bei 175° und dreistündigem Erhitzen, unter Abspaltung des Phosphinsäurerestes und Bildung eines gebromten o-Chlortoluols (s. S. 26)

Die Analyse ergab folgende Zahlen 0,1789 gr Substanz lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt: 0,2653 gr CO_2 und 0,0675 gr H_2O.

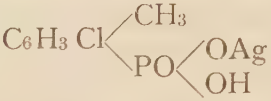
Berechnet:	Gefunden:
C. 40,67 %	40,44 %
H. 3,87 „	4,19 „

0,1751 gr Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk = 0,1197 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl. 17,19 %	16,90 %.

[1]) Ann. 212, 230.

Saures o-Chlor-p-tolylphosphinsaures Silber.

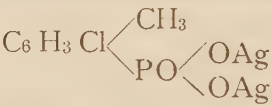


Zur wässrigen Lösung der freien Säure wurde Silbernitrat hinzugesetzt; das Salz schied sich sofort in grossen silberglänzenden Blättchen aus, die sich an der Luft nur wenig dunkel färbten, und in heissem Wasser unlöslich, waren.

0,1637 gr Substanz gaben 0,0755 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag. 34,45 %.	34,70 %.

Neutrales o-Chlor-p-tolylphosphinsaures Silber.



Das neutrale Silbersalz wurde erhalten durch Neutralisieren der wässrigen Lösung der Säure mit Ammoniak und Zusatz von Silbernitrat. Es fiel sofort als weisses, amorphes Pulver aus. Es ist in heissem Wasser, Alkohol und Äther unlöslich, und färbt sich an der Luft, im feuchten Zustande, bald grau.

0,2973 gr Substanz gaben 0,2019 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag. 51,37 %	51,12 %.

Beide Silberzalze sind in Ammoniak und verd. Salpetersäure löslich.

Saures o-Chlor-p-tolylphosphinsaures Baryum.

Dieses Salz erhielt man, indem eine ammoniakalische

neutrale Lösung der Säure mit Baryumchlorid versetzt wurde. Hierbei fiel das saure Baryumsalz in kleinen glänzenden Blättchen aus, die in Wasser wenig löslich sind. Es enthält kein Krystallwasser.

0,1558 gr Subst. gaben 0,0668 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Ba. 25 %	25,22 %

Saures o-Chlor-p-tolylphosphinsaures Anilin.

$$C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\PO(OH)_2\end{cases} . C_6H_5NH_2$$

Diese Verbindung entstand durch Hinzufügen einer wässrigen Lösung von Anilin zu einer wässrigen Lösung der Phosphinsäure. Beim Erkalten schieden sich glänzende Blättchen aus.

Das Salz ist in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich, in Äther unlöslich, und schmilzt bei 216°.

Stickstoffbestimmung:

0,1636 gr Substanz gaben bei einer Temperatur von 25° und einem Barometerstande von 769 mm 7 ccm feuchten Stickstoff, entspr. 0,0079037 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
N. 4,67 %	4,83 %

Mononitro-o-Chlor-p-tolylphosphinsäure.

$$C_6H_2Cl.NO_2\begin{cases}CH_3\\PO(OH)_2\end{cases}$$

Während die Nitroverbindung der p-Tolylphosphinsäure erst nach ½- bis einstündigem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure erhalten wird, liess sich die o-Chlor-p-tolylphosphinsäure sehr leicht nitrieren.

Zu diesem Zwecke löste man einen Teil der Säure

in 7 Teilen rauchender Salpetersäure, versetzte mit viel Wasser und schüttelte die schwach gelb gefärbte Lösung mit Äther aus. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb die Nitroverbindung in feinen Nadeln, die einen Schmelzpunkt unter 106° besassen. Um die gebildete Nitrosäure rein zu erhalten und von der noch anhaftenden Salpetersäure gänzlich zu befreien, dampfte man dieselbe zu wiederholten Malen mit Wasser bis zur Trockne ein, alsdann löste man sie in wenig Wasser und filtrierte. Aus dieser Lösung fiel beim Verdunsten im Exsikkator die Nitrosäure in kleinen schwach gelblichen Blättchen aus, die sogleich auf Thonplatten gestrichen wurden.

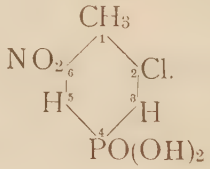
Die Nitro-o-chlor-p-tolylphosphinsäure schmilzt bei 199/200°, und ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verpufft sie.

Stickstoffbestimmung:

0,1389 gr Substanz gaben bei einer Temperatur von 14° und einem Barometerstande von 758 mm 7 ccm feuchten Stickstoff, entspr. 0,0082145 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
N. 5,57 %	5,91 %

Die Stellung der Nitrogruppe konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden, wahrscheinlich aber findet Metastellung zum Phosphinsäurerest statt:



Saures Nitro-o-Chlor-p-tolylphosphinsaures Baryum.

$$\left(C_6H_2Cl\,.\,NO_2\begin{matrix}CH_3\\PO_3H\end{matrix}\right)_2Ba.$$

Beim Versetzen einer ammoniakalischen neutralen

Lösung der Nitrosäure mit Baryumchlorid fiel das saure Baryumsalz in glänzenden, schwach gelblichen Blättchen aus.

Das Salz ist in Wasser wenig löslich; es enthält kein Krystallwasser.

0,1565 gr Subst. gaben 0,0581 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Ba. 21,47 %.	21,83 %.

Nitro-o-Chlor-p-tolylphosphinsaures Blei.

$$C_6H_2Cl.NO_2\begin{cases}CH_3\\PO_3Pb\end{cases}$$

Das Bleisalz erhielt man als amorphen schwach gelben Niederschlag durch Wechselwirkung der mit Ammoniak neutralisierten Säurelösung mit essigsaurem Blei.

Es ist in Wasser und verdünnter Essigsäure fast unlöslich. Löslich in verdünnter Salpetersäure.

0,2038 gr Subst. gaben 0,1358 gr $PbSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Pb. 45,23 %.	45,44 %.

Nitro-o-Chlor-p-tolylphosphinsaures Silber.

$$C_6H_2ClNO_2\begin{cases}CH_3\\PO(OAg)_2\end{cases}$$

Das Silbersalz wurde in entsprechender Weise wie das Bleisalz mit Silbernitrat dargestellt. Es schied sich als schwach gelbes, amorphes Pulver ab, das sich an der Luft bald grau färbte. Das Salz ist in Wasser unlöslich.

0,1603 gr Subst. gaben 0,0992 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag. 46,40 %.	46,54 %.

Oxydation der o-Chlor-p-tolylphosphinsäure, o-Chlor-p-Benzophosphinsäure.

$$C_6H_3Cl\begin{cases}COOH & (1.)\\ PO(OH)_2 & (4.)\end{cases}$$

Wie sich aus der p-Tolylphosphinsäure nach Michaelis und Paneck[1] durch Oxydation mit Kaliumpermanganat eine p-Benzophosphinsäure gewinnen liess, so erhielt man auch aus der o-Chlor-p-tolylphosphinsäure entsprechend eine o-Chlor-p-benzophosphinsäure.

Es wurden 5 gr Säure in 1 L. Wasser, welches schwach alkalisch gemacht war, gelöst, und auf dem Wasserbade konstant auf eine Temperatur von 50-60° gehalten. In kleinen Portionen, und zwar immer, wenn die Flüssigkeit vollständig entfärbt war, wurde die berechnete Menge 7,65 gr Kaliumpermanganat hinzugefügt. Nach 4 Wochen war so die Oxydation beendet. Die Lösung wurde nun, um das überschüssige Kaliumpermanganat zu reduzieren, mit wenig Alkohol versetzt und dann vom gebildeten Braunstein abfiltriert. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Letzteres musste, um die anhaftende Salzsäure gänzlich zu vertreiben mehrere Male wiederholt werden. Die zurückgebliebene, staubtrockene Masse, die Chlorkalium und die gebildete Säure enthielt, wurde dann mit viel absolutem Alkohol ausgekocht und filtriert. Beim Verdunsten des Alkohol fiel die gesuchte Säure in kleinen rhombischen Krystallen aus, die nunmehr nach dem Trocknen in Alkohol sehr schwer löslich waren.

Die o-Chlor-p-Benzophosphinsäure bildet kleine rhombische Blättchen, die bei 254° schmelzen. In Wasser ist sie leicht, in Alkohol sehr schwer löslich, in Äther und Benzol unlöslich. Die Analyse ergab

[1]) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 14. 405.

folgende Zahlen: 0,0993 gr Substanz lieferten mit Platinschwamm verbrannt: 0,1283 gr CO_2 und 0,0260 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C. 35,52 %.	35,24 %.
H. 2,54 „	2,91 %.

Saures o-Chlor-p-benzophosphinsaures Baryum.

$$\left(C_6H_3Cl\begin{cases}COOH\\PO_3H\end{cases}\right)_2Ba$$

Beim Zusatz einer Chlorbaryumlösung zur wässrigen Lösung der o-Chlor-p-Benzophosphinsäure fiel ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser fast unlöslich war. Eine Analyse ergab, dass das saure Baryumsalz vorlag.

0,1729 gr Substanz gaben 0,0673 gr $BaSO_4$.

Berechnet;	Gefunden:
Ba. 22,53 %.	22,90 %.

Saures o-Chlor-p-benzophosphinsaures Calcium.

$$\left(C_6H_3Cl\begin{cases}COOH\\PO_3H\end{cases}\right)_2Ca.$$

Diese Verbindung erhielt man analog dem Baryumsalz, durch eine Chlorcalciumlösung, in weissen Flocken, die in Wasser ebenfalls fast unlöslich waren.

0,2025 gr Substanz gaben 0,0228 gr CaO.

Berechnet:	Gefunden:
Ca. 7,83 %.	8,05 %.

Ermittelung der Konstitution des o-Chlor-p-tolylchlorphosphin.

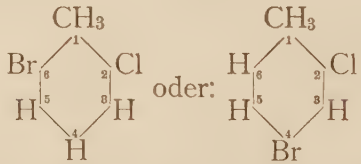
Die Konstitutionsbestimmung wurde in der Art vorgenommen, dass man versuchte, den Phosphinrest

abzuspalten und durch Brom zu ersetzen. Zu diesem Versuche eignete sich besonders die o-Chlor-p-tolylphosphinsäure.

3 gr o-Chlor-p-tolylphosphinsäure wurden in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge = 2,3 gr Brom im zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden auf 175—180° erhitzt, das Brom war dann vollständig verschwunden und es hatte sich ein dunkles Öl im Rohre abgeschieden. In der wässrigen Flüssigkeit konnte Phosphorsäure nachgewiesen werden. Das Öl wurde im Scheidetrichter mit Äther extrahiert, nach dem Trocknen mit geschmolzenem Calciumchlorid der Äther verdunstet und das zurückgebliebene Öl fraktioniert. Es ging bei 210—220° als farblose Flüssigkeit über und war danach eines der von Willgerodt und Salzmann[1] dargestellten bromierten o-Chlortoluole. Da gleichzeitig Phosphorsäure gebildet war, so musste die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen sein:

$$C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\PO(OH)_2\end{cases} + Br_2 + H_2O = C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases} + HBr + PO(OH)_3.$$

Hieraus war jedoch noch nicht zu ersehen, in welcher Stellung das Brom zum Methyl getreten war, denn nach Willgerodt und Salzmann sind die Siedepunkte der bromierten Chlortoluole alle gleich, bei 210—220°. Es konnte hier nur das o-Brom- oder das p-Brom-o-Chlortoluol vorliegen.

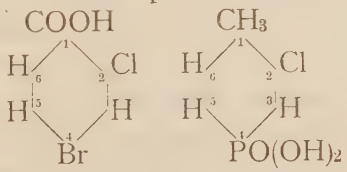


Beide geben durch Oxydation mit Salpetersäure bromierte Chlorbenzoësäuren, die sich durch verschiedenen Schmelzpunkt unterscheiden: Die o-Brom-

[1]) Journ. f prakt. Chem. 39, 466.

o-Chlorbenzoësäure schmilzt bei 132°[1], die p-Brom-o-Chlorbenzoësäure bei 156°[2]. Also erst durch Untersuchung der Oxydationsprodukte konnte die Stellung des Brom mit Sicherheit ermittelt werden. Zu diesem Zwecke wurde das erhaltene bromierte o-Chlortoluol genau nach der Vorschrift von Willgerodt und Salzmann[3] oxydiert. Es wurde mit der 4—5fachen Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden auf 150—200° erhitzt. Nach dem Erhitzen hatten sich weisse Nadeln abgeschieden. Um etwa gebildete Nitrosäure zu entfernen, wurden die Krystalle mit Zinn und Salzsäure erhitzt, abfiltriert und durch Kochen mit Wasser und Baryumcarbonat gelöst. Aus der Lösung des Baryumsalzes fiel mit Salzsäure eine Säure in feinen, weissen Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt 155/156° hatten, also den der p-Brom-o-Chlorbenzoësäure.

Das Brom war somit in Para-Stellung zur Methyl-Gruppe und Meta-Stellung zum Chlor getreten. Dadurch ist die Stellung des Phosphinrestes ermittelt, da ja das Brom den Phosphinrest ersetzte.

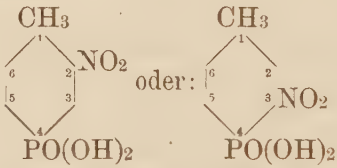


[1]) Journ. f. prakt. Chem. 39, 470,
[2]) ibid.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 39. 472.

Versuche zur Konstitutionsbestimmung der Nitro-p-tolylphosphinsäure.

Da die Stellung der Nitrogruppe in der von E. Piper[1] aus der p-Tolylphosphinsäure zuerst dargestellten Nitrotolylphosphinsäure noch nicht festgestellt war, wurden zur Ermittelung dieser Stellung einige Versuche ausgeführt, die zwar kein positives Resultat lieferten, jedoch zur Kenntniss einiger characteristischer Eigenschaften der genannten Säure führten.

Es kommen die beiden Möglichkeiten der Stellung 2 und 3 in Betracht:



Es wurde zunächst versucht, Brom durch Einwirkung auf die Nitrosäure im zugeschmolzenen Rohr an die Stelle des Phosphinsäurerestes einzuführen, um so ein 2- oder 3-Nitro-4-bromtoluol zu erhalten. Diese Vermutung war insofern annehmbar, als ja die nicht nitrierten Phosphinsäuren mehr oder weniger leicht durch Brom glatt in bromierten Kohlenwasserstoff und Phosphorsäure gespalten werden.

Die Nitrotolylphosphinsäure wurde nun, in verschiedenen kleineren Versuchen, entweder in wässriger oder Eisessiglösung mit der berechneten Menge Brom im zugeschmolzenen Rohr 10—24 Stunden auf 100, 120, 150, 170 und 200° erhitzt.

[1]) Ann. 293, 270.

Beim Erhitzen auf 200° war der Röhreninhalt verkohlt. Bei den niedrigeren Temperaturen war der Inhalt der Röhre in eine rötliche Flüssigkeit verwandelt worden. Bei näherer Untersuchung derselben ergab sich immer wieder das Resultat, dass die Nitrosäure vollkommen unverändert geblieben oder auch zum Teil vom Brom verbrannt war, denn etwas Phosphorsäure war in der Flüssigkeit nachzuweisen. Ein Nitrobromtoluol, das sich als Öl, resp. in Krystallen abscheiden müsste, war nicht entstanden.

Ein weiterer Versuch zum Konstitutionsnachweis wurde durch Erhitzen der Nitrotolylphosphinsäure mit Natronkalk ausgeführt. Michaelis und Benzinger[1] war es gelungen, durch Erhitzen der Nitrophosphenylsäure mit Natronkalk dieselbe in Anilin überzuführen; indem einerseits der Phosphinsäurerest abgespalten, andererseits der Natronkalk auf das zunächst gebildete Nitrobenzol einwirkte und dieses zu Anilin reduzierte. Es war daher leicht möglich, dass durch Destillation mit Natronkalk bei der Nitrotolylphosphinsäure eine analoge Reaktion eintrat und sich ein Ortho- oder Meta-Toluidin bildete. 2 gr Nitrotolylphosphinsäure wurden mit frisch ausgeglühtem Natronkalk in einer Röhre gemischt und vorsichtig der trockenen Destillation unterworfen. Es destillierte Wasser und eine ganz kleine Menge eines bräunlichen Öles von eigentümlichem, chinolinartigem Geruch. Zur näheren Untersuchung war die Ausbeute desselben viel zu gering Jedenfalls konnte aber festgestellt werden, dass sich kein Toluidin gebildet hatte, denn das Öl lieferte beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht die charakteristische Acetylverbindung der Toluidine.

Also war auch dieser Versuch resultatlos geblieben.

Von weiteren Versuchen, die Stellung der Nitrogruppe in der Nitrotolylphosphinsäure zu ermitteln, wurde Abstand genommen. Es ist bisher noch kein Mittel gefunden, durch

[1]) Ber. d. chem. Ges. 9, 517.

welches in nitrosubstituierten Phosphinsäuren der Phosphinsäurerest ohne Zerstörung des Kernes und seiner übrigen Seitenketten entweder ganz abgespalten oder durch ein anderes Radical ersetzt werden kann. Es scheinen somit die nitrosubstituierten Phosphinsäuren bedeutend beständiger zu sein, als die einfachen Phosphinsäuren.

Isomere Dinitro-p-tolylphosphinsäure.

$$C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}CH_3\\PO(OH)_2\end{cases}$$

Bei der Darstellung der Mononitrotolylphosphinsäure zwecks Konstitutionsbestimmung wurde gefunden, dass nach zweistündigem Erhitzen der p-Tolylphosphinsäure mit rauchender Salpetersäure nicht, wie E. Piper[1] angegeben, die Mononitrosäure entstand, sondern, wie eine Analyse ergab, eine Dinitrotolylphosphinsäure vom Schmelzpunkt 231°.

Da bereits von Piper[2] eine Dinitroverbindung vermittelst Salpeter-Schwefelsäure dargestellt ist, diese aber einen höheren Schmelzpunkt besitzt (251°), müssen hier 2 isomere Dinitrotolylphosphinsäuren vorliegen. Beide sehen sehr ähnlich aus. Die niedriger schmelzende Säure ist etwas heller, und leichter löslich in Wasser.

Die isomere Dinitrotolylphosphinsäure krystallisiert aus Wasser in schwach gelblichen Blättchen, die in heissem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 231°, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verpufft sie.

Stickstoffbestimmung:

0,2651 gr Subst. ergaben bei einer Temperatur von 17° C. und einem Barometerstande von 762 mm 23,7 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0,027579 gr N.

---

[1]) Inaug.-Dissert. Rostock 1893.

[2]) Ibid.

Berechnet:	Gefunden:
N. 10,69 %	10,40 %

Die Mononitrotolylphosphinsäure von Piper wurde durch $^1/_2$ bis einstündiges Erhitzen der p-Tolylphosphinsäure mit 7 Teilen rauchender Salpetersäure erhalten.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die wirksame Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit und bei meinen Studien im allgemeinen hat zu Teil werden lassen.